

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-059642

(43)Date of publication of application : 16.03.1987

(51)Int.Cl. C08J 9/18

(21)Application number : 60-197845 (71)Applicant : JAPAN STYRENE PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 09.09.1985 (72)Inventor : KUWABARA HIDEKI
NAITO MASATO

(54) PRE-EXPANDED PARTICLE OF MODIFIED POLYETHYLENE RESIN AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain pre-expanded particles which give expanded moldings having good rigidity and heat resistance, by expanding modified polyethylene resin particles obtd. by impregnating crosslinked high-density polyethylene resin particles with a styrene monomer and copolymerizing them.

CONSTITUTION: High-density polyethylene resin particles are crosslinked to such an extent that the gel fraction is 10W40%. 100pts.wt. said crosslinked resin particles, 5W40pts.wt. styrene monomer and 0.01W2pts.wt. (per 100pts.wt. styrene monomer) radical polymn. initiator are suspended in an aq. medium, and the suspension wherein said resin particles are impregnated with said styrene monomer is heated to copolymerize them, thus obtaining modified polyethylene resin particles. The obtained resin particles is dispersed in an aq. medium in the presence of a volatile blowing agent and a dispersant in a pressure vessel and the dispersion is heated. While the pressure of the vessel is kept constant, the resin particles and the aq. medium are discharged from the vessel to a low-pressure zone at a temp. of not lower than the m.p. of the resin particle to lower than the m.p. +30° C. The resulting pre-expanded particles has a relationship represented by the formula, wherein d is density (g/cm³) and n is cell population (number/1mm²).

32-513426 0

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-59642

⑬ Int. Cl. 4
C 08 J 9/18識別記号 庁内整理番号
8517-4F

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月16日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子及びその製造方法

⑯ 特 願 昭60-197845

⑯ 出 願 昭60(1985)9月9日

⑰ 発明者 桑原 英樹 秦野市南矢名2044 秦野マンションB-609

⑰ 発明者 内藤 真人 平塚市真土170-1

⑰ 出願人 日本ステレンペーパー 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

株式会社

⑰ 代理人 弁理士 池浦 敏明

明細書

1. 発明の名称

改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子及び
その製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ゲル分率10~40%の架橋化高密度ポリエチレン系樹脂粒子にスチレン系单量体を含浸重合させて得られるポリエチレン系樹脂100重量部当りスチレン成分5~40重量部含有する改質ポリエチレン系樹脂粒子の予備発泡粒子からなり、その密度 $d(g/cm^3)$ と気泡数 n (個/ $1m^3$)との間に、式

$$3 < n^{1/3} / d^{1/3} < 50$$

で表わされる関係を有することを特徴とする改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子。

(2) 高密度ポリエチレン系樹脂粒子を予めゲル分率10~40%に架橋化した後、この架橋化樹脂粒子100重量部とスチレン系单量体5~40重量部と、スチレン系单量体100重量部当り0.01~2重量部のラジカル重合開始剤を水性媒体中に懸濁させ、この状態で加熱してスチレン系单量体を前記架橋化樹

脂粒子に含浸共重合させて改質ポリエチレン系樹脂粒子となし、次にこの樹脂粒子を耐圧容器中で揮発性発泡剤と分散剤の存在下で水性媒体に分散させ、この状態で加熱して該樹脂粒子に該揮発性発泡剤を含浸させた後、該樹脂粒子の融点以上及び該融点より30℃高い温度を超えない温度において、該耐圧容器内を一定圧力に保持しながら、該容器内から樹脂粒子を水性媒体と共に低圧蒸発させ出し、密度 $d(g/cm^3)$ と気泡数 n (個/ $1m^3$)との間に、式

$$3 < n^{1/3} / d^{1/3} < 50$$

で表わされる関係を有する予備発泡粒子を得ることを特徴とする改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子の製造方法。

(3) 该高密度ポリエチレン系樹脂粒の平均粒子径が0.3~2mmである特許請求の範囲第2項の方法。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は新規な改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子及びその製造方法に関するものである。

〔従来技術〕

架橋化ポリオレフィン系樹脂から得られる予備発泡粒子を使用して得られる発泡成形体は、耐油性が良い、繰り返し圧縮に耐える等の特徴の他に、耐衝撃性に優れ、成形体が衝撃により破壊しないという、他の発泡成形体素材に見られない優れた特徴があり、重要な包装資材として使用されている。しかし、架橋化ポリエチレン系樹脂を予備発泡粒子となし、それから型内発泡成形体を得る場合、ポリエチレン系樹脂の特性である剛性の低さのため、その予備発泡粒子や、型内成形後の発泡成形体の収縮が起りやすく、その防止に特殊な技術が必要である。しかも、得られた発泡成形体は軟かく、圧縮弾性が低く、緩衝性能に劣るため、同一物を包装するために必要な発泡成形体量は、発泡ポリスチレン成形体等と比較すると多量必要とされるという欠点がある。

架橋化ポリエチレン系樹脂発泡体の剛性を改良する方法としては、剛性の強いポリエチレン系樹脂、例えば中密度ポリエチレンや直鎖状の低密度

ポリエチレンを使用する方法が提案されているが、しかし、この場合には、剛性の強いポリエチレン系樹脂を使用する程架橋がしにくくなり、かつ発泡成形が困難になる等の理由のため、使用できるポリエチレンが限定され、又、大きな改良効果が期待できない。従って、架橋化ポリエチレンを使用して、剛性の強い構造材として使用できる様な発泡体はいまだ開発されていない。一方、ポリエチレン系樹脂にステレン系単量体を含浸させて共重合し、剛性を上げる方法は特公昭51-46138号公報、特公昭54-44309号公報等で知られている。しかし、これらの公知技術によれば、ポリエチレン系樹脂に対してステレン含量の低い、例えばステレン含量がポリエチレン系樹脂の100重量部当たり30重量部以下の含浸共重合体からの発泡成形体は発泡剤の保持性が悪く、剛性が低い等の理由のため、低発泡の収縮した予備発泡粒子しか得られず、その発泡成形ができない。従って、これらの公知技術では、ステレン含浸共重合体のステレン成分含量をポリエチレン系樹脂100重量部当たり30

重量部より多くしないと実用に耐える発泡成形体が成形できず、そのため、得られた発泡成形体は、ステレン成分含量の増加によりポリエチレン系樹脂の特性が損われ、剛性は増加するが、逆に耐衝撃強度が低下するという問題がある。

〔目的〕

本発明は、架橋化ポリエチレン系樹脂発泡成形体の特徴である繰り返し圧縮に耐え、衝撃によって破壊しない耐衝撃強度特性を維持し、しかも、剛性を改良した耐熱性に優れた発泡成形体を与える予備発泡粒子を提供することを目的とする。

〔構成〕

本発明によれば、第1の発明としてゲル分率10~40%の架橋化高密度ポリエチレン系樹脂粒子にステレン系単量体を含浸共重合させて得られるポリエチレン系樹脂100重量部当りステレン成分5~40重量部含有する改質ポリエチレン系樹脂粒子の予備発泡粒子からなり。その密度d(g/cm³)と気泡数n(個/1m³)との間に、式

$$3 < n^{1/2} / d^{1/3} < 50$$

で表わされる関係を有することを特徴とする改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子が提供され、また、第2の発明として、高密度ポリエチレン系樹脂粒子を予めゲル分率10~40%に架橋化した後、この架橋化樹脂粒子100重量部とステレン系単量体5~40重量部と、ステレン系単量体100重量部当たり0.01~2重量部のラジカル重合開始剤を水性媒体中に懸濁させ、この状態で加熱してステレン系単量体を前記架橋化樹脂粒子に含浸重合させて改質ポリエチレン系樹脂粒子となし、次にこの樹脂粒子を耐圧容器内で揮発性発泡剤と分散剤の存在下で水性媒体に分散させ、この状態で加熱して該樹脂粒子に該揮発性発泡剤を含浸させた後、該樹脂粒子の融点以上及び該融点より30℃高い温度を超えない温度において、該耐圧容器内を一定圧力に保持しながら、該容器内から樹脂粒子を水性媒体と共に低圧蒸気へ放出し、密度d(g/cm³)と気泡数n(個/1m³)との間に、式

$$3 < n^{1/2} / d^{1/3} < 50$$

で表わされる関係を有する予備発泡粒子を得るこ

とを特徴とする改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子の製造方法が提供される。

本発明で用いる高密度ポリエチレン系樹脂粒子において、その高密度ポリエチレン系樹脂としては、密度0.950～0.970 g/cm³のポリエチレン系樹脂が用いられる。密度が0.950 g/cm³より小さい場合、予備発泡粒子を発泡成形して得られる発泡体の剛性の向上が従来技術による発泡体のものと比較してそれほど大きくない。また、本発明で用いる高密度ポリエチレン系樹脂は、その樹脂のMFRが5より小さいものの使用がその架橋性及び得られる発泡体の剛性の点から好ましく、特に好ましいものは、MFRが1以下のものである。本発明で用いる高密度ポリエチレン系樹脂粒子の平均粒子径は0.3mm～2mmの範囲が好ましく、0.3mmより小さい場合は予備発泡が難しくなり、一方、2mmを超えるようになると、含浸重合時の粒子同志の融着が多くなり、好ましくない。本発明で用いる高密度ポリエチレン系樹脂は、本発明の目的を特に阻害しない範囲で、中密度ポリエチレンや、直鎖状

の低密度ポリエチレンを適量混合してもかまわない。

本発明において用いるステレン系単量体としては、ステレンの他、*o*-メチルステレンやパラ-メチルステレン等の核置換ステレン類が挙げられる。

本発明の予備発泡粒子を好ましく製造するには、まず、前記高密度ポリエチレン系樹脂粒子を、予じめゲル分率10～40%に架橋化する。この場合、架橋化は従来公知の方法によって行われ、例えば、オートクレーブ中に、樹脂粒子、水、融着防止剤及び架橋剤を配合し、搅拌下、樹脂の軟化温度に昇温し、架橋剤を樹脂に含浸させ、その後、架橋温度に昇温保持することにより得られる。前記架橋剤としては、例えば、ジクミルバーオキサイド、1,1-ビス(*t*-ブチルバーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルバーオキシ)バレレート、*t*-ブチルクミルバーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルバーオキシ)ヘキサン等の有機過酸化物が使

用される。また、これらの架橋剤には、架橋助剤としてジビニールベンゼンを併用することもできる。前記架橋剤の使用量は、樹脂100重量部に対し、0.05～5重量部の割合であり、ジビニールベンゼンの使用量は、樹脂100重量部に対し、0.05～5重量部の割合である。

本発明においては、架橋化樹脂粒子の架橋化度は、ゲル分率で表わして、10～40%、好ましくは、20～35%の範囲に規定する。架橋化樹脂のゲル分率が40%を超えると、予備発泡粒子の二次発泡性が悪くなり、このような予備発泡粒子を用いて発泡成形を行っても、表面の滑らかなポイドのない発泡体を得ることはできない。架橋化樹脂粒子のゲル分率が10%より小さいと、予備発泡粒子はセルの弱いものとなり、このような予備発泡粒子を用いて得られる発泡体は、連続気泡性の発泡体となり、独立気泡の発泡体を得ることが困難になる。

なお、本明細書でいうゲル分率とは、架橋化樹脂粒子を沸騰キシレン中で8時間浸漬した後に得られる不溶分の割合を示すもので、次の式により表わされる。

$$P(\%) = \frac{M}{L} \times 100$$

P：ゲル分率(%)

L：架橋化樹脂粒子の重量

M：不溶分の重量

前記高密度ポリエチレン系樹脂粒子の架橋化は、樹脂粒子に対するステレン系単量体の含浸共重合に先立って行われるが、これは、高密度ポリエチレン系樹脂の場合、ステレン系単量体の重合開始剤の分解温度(ステレンの重合温度)と高密度ポリエチレン系樹脂の架橋化温度が近接しているために、架橋化と重合を同時にを行うと、得られる共重合体粒子のゲル分率が安定しない理由による。

次に、前記のようにして得られた架橋化樹脂粒子は、これをステレン系単量体とラジカル重合開始剤と共に水性媒体中に懸濁させ、この状態で加熱してステレン系単量体を架橋化樹脂粒子に含浸共重合させて改質ポリエチレン系樹脂粒子とする。この場合、ラジカル重合開始剤としては、慣用のもの、例えば、1,1-ビス(*t*-ブチルバーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-*ヒ*-ブ

テルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、t-ブチルバーオキシベンゾエート、ベンゾイルバーオキサイド等が挙げられる。ステレン系单量体としては、前記したように、ステレンの他、その種々の接置換体が挙げられる。ステレン系单量体の使用割合は、架橋化樹脂粒子100重量部当り、5~40重量部、好ましくは20~40重量部である。ステレン系单量体の使用割合が前記範囲より少ないと、発泡体の剛性を改良する効果が小さく、また、前記範囲を超えるようになると、架橋化樹脂粒子に対するステレン系单量体の含浸が困難になり、架橋化樹脂粒子表面へのステレン系成分の付着や、樹脂粒子同志の融着が起り、良質の予備発泡粒子を与えない。ラジカル重合開始剤の使用割合は、ステレン系单量体100重量部当り、0.01~2重量部、好ましくは0.1~1.5重量部であり、前記範囲より少ないとステレン系单量体の重合が完全に行われないし、前記範囲を超えると樹脂粒子に共重合するポリステレン成分の分子量が小さくなつて好ましくない。

メチルクロライド、エチルクロライド、メチレンクロライド等で例示される炭化水素及びハロゲン化炭化水素類が使用される。この揮発性発泡剤の添加量は、樹脂粒子100重量部に対し0.05~0.5モル、好ましくは0.1~0.35モルであり、その添加量が0.05モル未満では低発泡の発泡粒子しか得られず、0.5モルを超える場合は、発泡粒子の気泡が細かくなりすぎたり、また連続気泡になつたりして好ましくない。分散剤(融着防止剤)としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、堿基性炭酸マグネシウム、堿基性炭酸亜鉛、炭酸亜鉛等が挙げられる。分散剤の添加量は、樹脂粒子100重量部に対し、0.05~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合である。

本発明においては、前記したように樹脂粒子は、これを水性媒体に分散させた状態で加熱し、揮発性発泡剤を樹脂粒子に含浸させる。この揮発性発泡剤の含浸は、樹脂粒子の融点以上の温度で行うのが好ましく、この含浸により、樹脂粒子100重量部に対し、0.03~0.45モル、好ましくは0.05~

本発明において、架橋化樹脂粒子に対するラジカル重合開始剤及びステレン系单量体の含浸は、通常、70~110°Cで行うのが好ましく、70°C未満ではステレン系单量体が含浸しにくくなり、一方、110°Cを超えると、含浸前に重合反応が始まり、樹脂粒子の融着及び粒子表面へのステレン成分の付着がおこり、好ましくない。樹脂粒子に対するステレン系单量体の共重合反応は、通常、85°C~150°Cで行うのが好ましい。

次に、前記のようにして得た改質樹脂粒子は、これを耐圧容器中で揮発性発泡剤と分散剤の存在下で水性媒体に分散させ、この状態で加熱し、揮発性発泡剤を樹脂粒子に含浸させた後、該樹脂粒子の融点以上及び融点より30°C高い温度を超えない温度において、該耐圧容器内圧を一定圧力に保持しながら、該耐圧容器から樹脂粒子を水と共に低圧容器に放し出し、樹脂予備発泡粒子を得る。この場合、揮発性発泡剤としては、プロパン、ブタン、ペンタン、トリクロロフロロメタン、ジクロロフロロメタン、ジクロロテトラフロロエタン、

0.35モルの発泡剤を含有する樹脂粒子となる。次に、この発泡剤含浸樹脂粒子は、前記したように、発泡温度として、融点以上の温度及び融点より30°C高い温度を超えない温度範囲の温度を用い、この発泡温度において、容器内圧を所要の圧に保持しながら、容器内から容器外の低圧容器に、水性媒体と共に放出させ、これによって、樹脂粒子の発泡が起り、予備発泡粒子が得られる。この場合、融点より低い発泡温度を用いると、予備発泡粒子の発泡倍率が上らず、発泡粒子の気泡も細かくなりすぎ、かつ気泡径も不均一になるので好ましくない。一方、発泡温度として、融点より30°C高い温度を超えた温度を用いると、得られた予備発泡粒子の気泡が弱くなるので好ましくない。本発明において融点とはポリエチレン系樹脂粒子を示差走査熱量測定する事によって求める。測定には約5mgの粒子を試料とし、昇温速度10°C/分で220°C迄昇温測定し、降温速度10°C/分で50°C迄降温し、再度10°C/分で昇温測定した時に得られる結晶融解の吸熱ピーク温度である。耐圧容器から発泡剤

含浸樹脂粒子を低圧容器へ放出させて樹脂粒子の発泡を行う予備発泡処理においては、耐圧容器内の圧力としては、10~100kg/cm²G、好ましくは、20~50kg/cm²Gの範囲圧力が用いられる。

本発明においては、前記の工程により予備発泡粒子として、密度d(g/cm³)と気泡数n(個/1m³)との間に、式

$$3 < R < 50$$

$$R = n^{1/2} / d^{1/3}$$

で表わされる関係を有するものを生成させることを特徴とする。Rが3よりも小さい時は、気泡径が大きすぎるため、予備発泡粒子を発泡成形して得た発泡体は、表面平滑性の劣ったものになり。一方、Rが50よりも大きくなると、気泡径が小さ過ぎるため、予備発泡粒子の二次発泡力が不足し、ボイドの多い成形体となったり、収縮率の大きい成形体となったりするので好ましくない。前記関係式で表わされる密度と気泡数との関係を有する予備発泡粒子を製造するには、前記の方法において得られる予備発泡粒子の発泡倍率を調整すれば

よい。

【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に示す。なお、以下において示す部及び%はいずれも重量基準である。

実施例1

表-1に示す密度、MFR(メルトフローレート)及び平均粒子径を有するポリエチレン系樹脂粒子を常法により架橋化して、架橋化樹脂粒子A~Fを得た。このようにして得た架橋化樹脂粒子のゲル分率を表-1に合せて示す。

表-1

No.	ポリエチレン系樹脂粒子			
	ゲル分率 (%)	密度 (g/cm ³)	MFR (g/10分)	平均粒子径 (mm)
A	30	0.958	0.4	0.5
B	20	0.952	0.1	1.0
C	15	0.954	0.3	1.5
D	35	0.968	0.6	1.8
E	50	0.958	0.4	1.0
F	5	0.958	0.4	1.0

次に、オートクレーブに、前記架橋化樹脂粒子100部及び表-2に示す割合のステレン系单量体、

ラジカル重合開始剤、さらに、水600重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.12部、リン酸三カルシウム4.5部を配合し、90℃で2時間保持してステレン系单量体を樹脂粒子に含浸させ、その後105℃に4時間保持して共重合反応を行い、改質樹脂粒子を得た。

次に、オートクレーブに、前記樹脂粒子100部、水300部、分散剤(微粒状の酸化アルミニウム)0.3部、ジクロロジフロロメタンを第2表に示す量充填し、内容物を所定の発泡温度に保持し、その後容器内を空気にて40kg/cm²Gに加圧しながら容器の一端を開放して発泡処理を行った。得られた予備発泡粒子の密度及び気泡数を表-2に合せて示す。

表-2

実験 番 号	改質樹脂製造条件			予備発泡条件		予備発泡粒子の物性		
	架橋化 樹脂粒子 No	单 量 体	重合開 始剂量 (部)	発泡剂 添加量 (部)	発泡 温度 (°C)	密 度 (d) (g/cm³)	気泡数 (n) 個/1m³	$\eta_{\text{sp}}^{\text{25}} / d^{\text{1/2}}$
1	A	ステレン	10	0.1	30	0.0528	3.4	30
2	B	"	20	0.5	15	0.107	2.2	10
3	C	p-メチル ステレン	25	0.8	25	0.046	2.3	15
4	D	"	35	1.0	40	0.027	3.7	45
5	E	ステレン	20	0.1	35	0.056	3.4	30
6	F	"	20	0.2	25	0.061	2.8	20
7	A	"	25	0.4	50	0.048	470	60
8	A	"	25	0.6	15	0.045	0.84	2
9	A	"	50	0.8	30	0.043	7.5	20

次に、前記で得た予備発泡粒子に空気にて1.0kg/cm²Gの粒子内圧を付与し、成形用金型(300×300×50mm)に充填し、圧力4.2kg/cm²Gのステムで加熱して発泡成形を行った。得られた成形体の圧縮カタサ、収縮率、表面状態、融着性について評価を行い、その結果を表-3に示す。

なお、前記成形体についての各物性の試験法及びその評価法は次の通りである。

〔圧縮カタサ〕

JIS K 6767の方法に従って測定した。

〔収縮率〕

300×300×50mmの金型で成形し、面方向の収縮率を測定した。

〔表面状態〕

成形体の表面状態を目視により観察し、50×50mm当たり表面より2mm以上凹んでいる箇所の数を調べた。

○……2箇所以下

△……3～5箇所

×……6箇所以上

〔融着性〕

成形体を引張りにより破断した時の破断面の破壊状態で判断した。

○……粒子間破壊が40%未満

△……" が40～70%未満

×……" が70%以上

表-3

発泡体 No	原料予備 発泡粒子 (表-2の実験No)	発泡体の物性			
		圧縮カタサ (kg/cm²)	収縮率	表面状態	融着性
I	1	1.25	-1.2	○	○
II	2	3.30	-0.8	○	○
III	3	1.40	-1.0	○	○
IV	4	0.85	-2.6	○	○
V	5	1.30	-1.1	×	×
VI	6	0.85	-5.0	△	△
VII	7	1.35	-3.5	△	△
VIII	8	1.35	-2.5	×	○
IX	9	1.6	-0.9	○	×

〔効 果〕

表-3に示した結果からわかるように、本発明

による予備発泡粒子(実験No.1~4)を用いて得られた発泡体(I)~(IV)は、いずれも、表面状態と融着性の両者において良好な結果を示すことがわかる。

一方、同一の架橋化樹脂粒子Aを用いて得られた予備発泡粒子であっても、 $\eta_{\text{v}}^{\text{c}} / d_{\text{p}}^{\text{c}}$ 値が本発明の規定範囲外にあるもの(実験No.7及び8)を用いて得られた発泡体(V)及び(VI)は、表面状態と融着性の両方にすぐれた物性を保持することができない。

また、R値が本発明の規定範囲内にあっても、ステレン成分含量が本発明の規定範囲外にあるもの(実験No.9)から得られた発泡体(VII)も同様に表面状態と融着性の両者において良好な結果は示さず、この場合には、融着性において著しく劣り、実用性ある発泡体を与えない。

さらに、ゲル分率が本発明の規定範囲外にある予備発泡粒子(実験No.5、6)は、R値が本発明規定範囲内にあっても、それから得られる発泡体(V)及び(VI)は、いずれも表面状態及び融着性に劣つ

たものであり、本発明の目的に適合するものではない。

特許出願人 日本ステレンペーパー株式会社
代理人 弁理士 他 晴 明